

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-171006

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

C08L 55/02
C08L 67/02

(21)Application number : 03-357555

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1991

(72)Inventor : TOMITA HITOSHI
HONMA TOSHIO
KISHIDA YASUO

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. excellent in toughness.

CONSTITUTION: 30–80wt.% rubber component mainly comprising a conjugated diolefin and 20–70wt.% resin component contg. acrylonitrile and an arom. vinyl compd. and, if necessary, a methacrylic ester in an amt. not higher than that of the arom. vinyl compd., are polymerized to give a rubber-reinforced resin. 10–70wt.% the resulting resin is compounded with 30–90wt.% thermoplastic copolyester resin which has a relative viscosity of 1.8–3.2 and is prep'd. by reacting an acid component comprising terephthalic acid or its ester-forming deriv. and a hydrogenated dimer acid or its ester-forming deriv. with a glycol component comprising 1,4-butanediol, thus giving the title compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3020705

[Date of registration] 14.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPS) 0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-171006

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 8 L 55/02 67/02	識別記号 LMF L P B	府内整理番号 7142-4 J 8933-4 J	F I	技術表示箇所
--	----------------------	--------------------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-357555	(71)出願人 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22)出願日 平成3年(1991)12月25日	(72)発明者 富田 齊 山口県防府市鐘紡町6番8-206号

(72)発明者 本間 敏雄
山口県山口市湯田温泉6丁目7-9-1
(72)発明者 岸田 靖雄
山口県防府市鐘紡町5番1-10号

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 韌性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 共役ジオレフィンを主体とするゴム成分30～80重量%と、アクリロニトリルと芳香族ビニル、あるいは更にメタクリル酸エステルを芳香族ビニルの含有量を越えない範囲で含む樹脂成分20～70重量%とを重合したゴム強化樹脂10～70重量%と、相対粘度1.8～3.2を有する熱可塑性共重合ポリエステル樹脂30～90重量%より成り、該熱可塑性共重合ポリエステル樹脂がテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と水素添加ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体とを酸成分とし、1,4-ブタンジオールをグリコール成分として得られる重合体であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジオレフィンを主体とするゴム成分30～80重量%と、アクリロニトリルと芳香族ビニルを含む樹脂成分20～70重量%とを重合したゴム強化樹脂10～70重量%と、相対粘度1.8～3.2を有する熱可塑性共重合ポリエステル樹脂30～90重量%より成り、該熱可塑性共重合ポリエステル樹脂が、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と水素添加ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体とを酸成分とし、1,4-ブタジオールをグリコール成分として得られる重合体であることを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 共役ジオレフィンを主体とするゴム成分30～80重量%と、アクリロニトリルと芳香族ビニルを含み、メタクリル酸エステルを芳香族ビニルの含有量を越えない範囲で含む樹脂成分20～70重量%とを重合したゴム強化樹脂10～70重量%と、相対粘度1.8～3.2を有する熱可塑性共重合ポリエステル樹脂30～90重量%より成り、該熱可塑性共重合ポリエステル樹脂が、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と水素添加ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体とを酸成分とし、1,4-ブタジオールをグリコール成分として得られる重合体であることを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 热可塑性共重合ポリエステル樹脂の水素添加ダイマー酸成分が、酸成分の合計に対し0.5～30モル%を占める請求項1又は2記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱可塑性樹脂組成物に関するものであり、更に詳しくは韌性に優れており、各種電気電子部品、自動車部品、工業部品等に好適な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 共役ジオレフィンを主体とする重合体に、アクリロニトリルと芳香族ビニルもしくはアクリロニトリルと芳香族ビニルとメタクリル酸エステルとをグラフト重合したゴム強化樹脂（いわゆるABS樹脂。）は、衝撃強さの大きい樹脂として知られ、広い分野で利用されている。しかし、剛性が高く堅いことが用途制約の原因の一つとなっている。

【0003】 ABS樹脂の剛性を改良し軟質性を付与する方法としては、軟質樹脂と混合する方法があり、例えばポリエステル系エラストマーやオレフィン系エラストマーを始めとする熱可塑性エラストマーが混合されている。しかし、ABS樹脂と熱可塑性エラストマーの混合物は、軟質性は向上するも韌性や耐熱性は不充分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記

従来技術の問題点を解決し、韌性及び軟質性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、共役ジオレフィンを主体とするゴム成分30～80重量%と、アクリロニトリルと芳香族ビニル、あるいは更にメタクリル酸エステルを芳香族ビニルの含有量を超えない範囲で含む樹脂成分20～70重量%とを重合したゴム強化樹脂10～70重量%と、相対粘度1.8～3.2を有する熱可塑性共重合ポリエステル樹脂30～90重量%より成り、該熱可塑性共重合ポリエステル樹脂がテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と水素添加ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体とを酸成分とし、1,4-ブタジオールをグリコール成分として得られる重合体であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物によって達成される。

【0006】 以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いるゴム強化樹脂は、ゴム成分として共役ジオレフィン、主にブタジエンを主体とする重合体に、アクリロニトリルと芳香族ビニルあるいは更にメタクリル酸エステルをグラフト重合してなる重合体である。通常ポリブタジエンラテックスもしくはスチレン／ブタジエン共重合体（SBR）ラテックスの存在下に単量体を乳化状態下に重合を進め凝固乾燥して得られるものであるが、この他にも種々の公知の製造方法を採用でき、本発明は特定の製造方法に限定されるものではない。また、前記以外の単量体、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸及びそのエステルなどを少量含むこともできる。

【0007】 本発明で用いるゴム強化樹脂中の共役ジオレフィンを主体とするゴム成分の共重合組成比は、30～80重量%であることが肝要である。30重量%未満の場合耐衝撃性が不充分であり、一方80重量%を超える場合耐熱性が不良となる。

【0008】 本発明で用いるゴム強化樹脂にメタクリル酸エステルを含む場合、メタクリル酸エステルの含有量は芳香族ビニルの含有量を越えない範囲であることが肝要である。メタクリル酸エステルの含有量が芳香族ビニルの含有量を越える場合、衝撃強度が低下する。

【0009】 本発明で用いるゴム強化樹脂の配合量は、10～70重量%であることが肝要であり、好みしくは25～60重量%である。ゴム強化樹脂の配合量が10重量%未満では弹性が著しく低下し、商品にはなり得ない。一方70重量%を超える場合弹性は改善されず、本発明の目的の組成物にはなり得ないものである。

【0010】 本発明に使用する熱可塑性共重合ポリエステル樹脂の酸成分は、テレフタル酸及び水素添加ダイマー酸からなる。水素添加ダイマー酸は、不飽和脂肪酸の粘土触媒による低重合体から分離及び水素添加によってトリマー酸、モノマー酸等の副生成物を除去した後に得

られ、好ましい純度としては99重量%以上である。
【0011】好ましい具体例としては、ユニケマ社製のPRI POL 1008（炭素数36で、芳香族タイプ／脂環族タイプ／直鎖脂肪族タイプ=9/54/37（モル%）のダイマー酸）、PRI POL 1009（炭素数36で、13/64/23（モル%）のダイマー酸）、さらにエステル形成性誘導体としてユニケマ社製のPRIPLAST 3008（PRI POL 1008のジメチルエステル）が挙げられる。

【0012】本発明に使用する熱可塑性共重合ポリエステル樹脂の構成成分である水素添加ダイマー酸の共重合組成比は、酸成分の合計に対し0.5~30モル%であることが好ましく、特に好ましくは1~20モル%である。0.5モル%未満の場合には韌性及び軟質性が不充分であり、一方30モル%を超える場合には耐熱性が低下してくる。

【0013】熱可塑性共重合ポリエステル樹脂のグリコール成分としては、1,4-ブタンジオールを主成分とする（例えば70モル%以上）ことがゴム強化樹脂との相溶性の点で肝要である。

【0014】本発明における熱可塑性共重合ポリエステル樹脂の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法に従って行うことができる。例えば、テレフタル酸、又はそのエステル形成性誘導体、水素添加ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体、1,4-ブタンジオールを、同時に又は段階的に直接エステル化するか、或いはエステル交換反応させた後重合する方法を採用することができる。これらの重合或いはエステル化反応、エステル交換反応の際に、公知の各種触媒、安定剤、改質剤あるいは添加剤などを使用してもよい。

【0015】本発明の熱可塑性共重合ポリエステル樹脂は、相対粘度 η_{sp} が、1.8~3.2であることが肝要である。 η_{sp} が1.8未満の場合、組成物の韌性は不良であり、一方 η_{sp} が3.2を超える場合にはゴム強化樹脂との相溶性が不良になり韌性が不良となる。

【0016】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて公知の結晶核剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、そり抑制剤、着色剤等を添加することができる。

【0017】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、最終成形品となる迄にすべての成分が充分に分散されていることが好ましい。このための方法としては、例えば異方向回転2軸混練押出機を用いてペレット状となし、成形工程に供する方法がある。

【0018】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、韌性に優れており、各種電気電子部品、自動車部品、工業部品に好適である。

【0019】

【実施例】以下実施例によって本発明を具体的に説明する。尚、物性評価は以下の方法に従って行った。

4
熱変形温度：ASTM D648（荷重 4.6kg/cm²）

曲げ弾性率：ASTM D790

引張破断伸度：ASTM D638（試験速度 50mm/分）

アイソット衝撃強度（ノッチ付き、1/8インチ）：ASTM D256

相対粘度 η_{sp} ：溶媒 テトラクロロエタン：フェノール=2:3（重量比），測定温度20°C，濃度1.00

10 0g/dl

【0020】ゴム強化樹脂の製造例

ボリブタジエンラテックス40%（固体分換算、以下重量基準）の存在下にアクリロニトリル20%とスチレン40%を乳化状態下でグラフト重合し、次いで凝固乾燥して得たゴム強化樹脂粉末100重量部に対して安定剤として2,6-t-ブチル-p-クレゾール1.0重量部及びトリスノニルフェニルホスファイト1.0重量部を混合して25φ単軸押出機に通してペレット状とした。同様にして、アクリロニトリル/スチレンの比率1/2一定で表1に示すボリブタジエン含有量の異なるゴム強化樹脂を製造した。

【0021】

【表1】

サンプル名称	ボリブタジエン添加量
ABS-A	25
ABS-B	35
ABS-C	50
ABS-D	75
ABS-E	90

【0022】熱可塑性共重合ポリエステル樹脂の製造例
テレフタル酸ジメチル、水素添加ダイマー酸（ユニケマ社製、PRIPLAST 3008）、1,4-ブタンジ

40 オール、エステル交換及び重合触媒としてテトラ-n-ブチルチタネットを表2に示す組成で添加し、210°Cに加熱して生成するメタノールを系外に留去し、エステル交換反応を行った。メタノール留去がほぼ完了してから反応生成物を重合器に移し、1時間かけて温度250°C、真空度0.5mmHg迄もっていき、その後重縮合を行った。得られた熱可塑性共重合ポリエステル樹脂のサンプル名称及び相対粘度 η_{sp} もあわせて表2に示した。

【0023】

【表2】

熱可塑性共重合ポリエスティル樹脂 サンプル名	重合組成(モル)				相対粘度 η_{rel}
	テレフタル酸ジメチル	水素添加ダイマー酸	1, 4-ブタンジオール	テトラ-n-ブチルチタネート	
A	90	10	140	0.03	1.7
B	90	10	140	0.03	2.2
C	90	10	140	0.03	2.6
D	90	10	140	0.03	3.3
E	99	1	140	0.03	2.4
F	75	25	140	0.04	2.5

【0024】実施例1～8及び比較例1～6

上記の方法で得られたゴム強化樹脂と熱可塑性共重合ポリエスティル樹脂を、表3に示す組成で配合して予備混合後、30mm径の異方向回転2軸押出機で溶融混合してペレットを得た。得られたペレットを減圧乾燥後、射出

20 成形に供し、試験片を得、物性試験に供した。その結果を表3にあわせて示す。

【0025】

【表3】

テスト No.	樹脂組成			曲げ弾性率 (kg/cm ²)	引張破断伸長 (%)	衝撲強度 (kg·cm/cm)	熱交換 温度 (°C)
	熱可塑性共重合ポリエステル樹脂 サンプル名稱	(重量%)	ゴム強化樹脂 サンプル 名稱				
実施例1 " 2	C	60	ABS-B	40	9,000	220	27 100
" 3	"	"	ABS-C	"	8,800	240	35 98
" 4	B	"	ABS-D	"	8,000	240	39 95
" 5	E	"	"	"	13,000	180	20 106
" 6	F	"	"	"	7,600	260	40 94
" 7	C	80	ABS-C	20	6,400	470	40 96
" 8	"	40	"	60	12,800	210	27 98
比較例1 " 2	C	60	ABS-A	40	9,500	80	8 102
" 3	A	"	ABS-E	"	7,300	250	52 72
" 4	D	"	ABS-C	"	9,800	30	6 102
" 5	C	95	"	"	5	3,800	520 NB 95
" 6	"	20	"	"	80	17,000	120 13 97

【0026】実施例9、比較例7

メタクリル酸メチルを共重合したゴム強化樹脂をゴム強化樹脂の製造例に準じて作った。その組成を表4に示す。更にこのゴム強化樹脂40重量%と上記の方法で得られた熱可塑性共重合ポリエステル樹脂（サンプル名称

C) 60重量%を配合し、実施例1に準じて混合組成物を製造し衝撃強度を測定した。その結果もあわせて表4に示す。

【0027】

【表4】

テストNo.	ゴム強化樹脂共重合組成(重量%)			衝撃強度 (kg·cm/cm)
	ポリブタジエン	アクリロニトリル	スチレン	
実施例9	50	13	26	11
比較例7	50	8	16	26